

IMPROVED PROCESS FOR PRODUCING IONONES, ESPECIALLY beta -IONONES

Patent number: WO9743254

Publication date: 1997-11-20

Inventor: RHEUDE UDO (DE); HOERCHER ULRICH (DE); WELLER DIETMAR (DE); STROEZEL MANFRED (DE)

Applicant: BASF AG (DE); RHEUDE UDO (DE); HOERCHER ULRICH (DE); WELLER DIETMAR (DE); STROEZEL MANFRED (DE)

Classification:

- **international:** C07C403/16

- **european:** C07C175/00A5B

Application number: WO1997EP02249 19970502

Priority number(s): DE19961019557 19960514

Also published as:

EP0901467 (A1)

US6288282 (B1)

US6140542 (A1)

EP0901467 (B1)

DE19619557 (C1)

Cited documents:

DE1568108

DE4220239

XP002034701

JP49000172

XP002034702

more >>

[Report a data error here](#)

Abstract of WO9743254

A process for the continuous production of alpha and/or beta -ionones or homologous compounds by means of concentrated sulphuric acid at temperatures of 20 to 90 DEG C in the presence of organic solvents or diluents with cooling, and the subsequent halting of the reaction by the hydrolysis of the reaction mixtures with water or dilute sulphuric acid, in which the cyclization of the pseudo-ionones and the subsequent hydrolysis of the reaction mixture is performed in a practically adiabatic reaction in one or more successive reaction mixing pump(s) consisting of a rotational symmetrical mixing chamber formed by a peripheral wall and two faces and driven mixing rotor of a material unaffected by sulphuric acid, where the mixing chamber has at least one inlet for each component and an outlet for the reaction mixture and annular channels in fluid communication with each other in the faces, and the heat of reaction of both reactions is partly or fully evacuated with the aid of a downstream heat exchanger.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/43254 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. November 1997 (20.11.97)
C07C 403/16			
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP97/02249		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, IL, JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	2. Mai 1997 (02.05.97)		
(30) Prioritätsdaten:	196 19 557.8	14. Mai 1996 (14.05.96)	DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):	BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):	RHEUDE, Udo (DE/DE); Wildentenstrasse 1, D-67166 Otterstadt (DE). HÖRCHER, Ulrich (DE/DE); Brunhildestrasse 51, D-68199 Mannheim (DE). WELLER, Dietmar (DE/DE); Schelmenzeile 72, D-67067 Ludwigshafen (DE). STROEZEL, Manfred (DE/DE); Mühlweg 57, D-68549 Ilvesheim (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter:	BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		

(54) Title: IMPROVED PROCESS FOR PRODUCING IONONES, ESPECIALLY β -IONONES

(54) Bezeichnung: VERBESSERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON JONONEN, INSbesondere von β -IONON

(57) Abstract

A process for the continuous production of α and/or β -ionones or homologous compounds by means of concentrated sulphuric acid at temperatures of 20 to 90 °C in the presence of organic solvents or diluents with cooling, and the subsequent halting of the reaction by the hydrolysis of the reaction mixtures with water or dilute sulphuric acid, in which the cyclization of the pseudo-ionones and the subsequent hydrolysis of the reaction mixture is performed in a practically adiabatic reaction in one or more successive reaction mixing pump(s) consisting of a rotational symmetrical mixing chamber formed by a peripheral wall and two faces and driven mixing rotor of a material unaffected by sulphuric acid, where the mixing chamber has at least one inlet for each component and an outlet for the reaction evacuated with the aid of a downstream heat exchanger.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von α - und/oder β -Jonon oder homologen Verbindungen mittels konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen von 20 bis 90 °C in Gegenwart von organischen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln unter Kühlung und durch gekennzeichnet ist, daß man sowohl die Cyclisierung der Pseudojonone als auch die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches in jeweils einer praktisch adiabatischen Reaktion in einer oder mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsmischpumpe(n) durchführt, die im wesentlichen aus einer aus einer Umfangswand und zwei Stirnwänden gebildeten rotationssymmetrischen Mischkammer und einem darin drehangetriebenen Mischorotor aus schwefelsäureinem Material besteht, wobei die Mischkammer mindestens eine Einlaßöffnung für jede Komponente und eine Auslaßöffnung für das Reaktionsgemisch und in den Stirnwänden strömungstechnisch miteinander verbundene ringförmige Kanäle aufweist, und daß man die Reaktionswärme beider Reaktionen jeweils mit Hilfe eines nachgeschalteten Wärmeaustauschers teilweise bzw. ganz abführt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Jononen, insbesondere von β -Ionon

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von α - und/oder β -Jonon oder Homologen dieser Verbindungen durch Cyclisieren von Pseudojononen mittels konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von organischen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln und durch Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser.

Es ist bekannt, daß bei der Cyclisierung von Pseudojonon in Gegenwart von Säuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure ein Gemisch von α - und β -Jonon erhalten wird. Das Verhältnis der Mengen, in welchen diese Verbindungen entstehen, ist stark von den Bedingungen, unter denen die Reaktion stattfindet, abhängig.

20 Da sowohl α -Jonon als auch β -Jonon von großer technischer Bedeutung sind, hat es nicht an Versuchen gefehlt, ein möglichst vorteilhaftes Verfahren zu deren Herstellung zu entwickeln.

Besonders bewährt haben sich Verfahren zur Cyclisierung von Pseudojonon mit konzentrierter Schwefelsäure. Da diese Umsetzung stark exotherm verläuft, ist es sehr wichtig, die entstehende Reaktionswärme möglichst schnell abzuführen, um örtliche Überhitzungen zu vermeiden. Zu diesem Zweck wurden dem Reaktionsgemisch gemäß den bekannten Verfahren Verdünnungsmittel zugegeben. So werden beispielsweise gemäß den DE-PS 10 80 105 und 16 68 505 aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß sich bei der hier beschriebenen Verfahrensweise in den Reaktionsgefäßen relativ schnell Harze abscheiden, die den kontinuierlichen Betrieb stören.

Gemäß der IN-PS 77 225 wird die Umsetzung in Gegenwart von aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen wie Methylenchlorid, Ethylen-dichlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bei Temperaturen von -10°C bis +10°C durchgeführt.

Gemäß der Beschreibung der DE-OS 15 68 108 ist dieses indische Verfahren nachteilig, da die aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure Chlorwasserstoff abspalten, wodurch die verwendeten Apparate in kurzer Zeit korrodieren. Zur Vermeidung dieser Nachteile wird empfohlen, die Cyclisierung bei -25°C bis +10°C in einem Gemisch aus niedrig-siedenden Kohlen-

wasserstoffen und Chlorkohlenwasserstoffen durchzuführen. Nachteilig an beiden letztgenannten Verfahren ist, daß man die Reaktionstemperatur mit aufwendigen Kühlmitteln niedrig halten muß, um gute Jonon-Ausbeuten zu erzielen.

5

Weiterhin sind Verfahren bekannt, bei denen die beträchtliche Cyclisierungswärme durch Siedekühlung mit Flüssiggasen abgeführt wird. So arbeitet man gemäß dem Verfahren der DE-PS 16 68 496 mit flüssigem Schwefeldioxyd, dem Verfahren der DE-PS 16 68 505 mit Propan, Butan oder Isobutan und dem Verfahren der DE-PS 19 17 132 mit Methylchlorid und bei Temperaturen von -25°C bis Raumtemperatur, vorzugsweise Temperaturen unterhalb von +10°C.

Die gemäß diesen Verfahren erzielten Ergebnisse sind im allgemeinen recht gut. Nachteilig heran ist der große Aufwand, der nötig ist, um das bei der Reaktion verdampfte Gas wieder zu verflüssigen.

15

Aus der CS-PS 179 046, der SU-PS 458 540 und der SU-PS 547 445 sind ferner Verfahren zur Herstellung von β-Jonon bekannt, bei denen eine gute Durchmischung der Reaktanten und eine schnelle Wärmeabfuhr dadurch erreicht werden, daß man einen Dünnfilmreaktor verwendet. Nachteilig an den beiden letztgenannten Verfahren ist, daß man pro m² Dünnfilmfläche und Stunde nur etwa 25 3 bis 6 kg β-Jonon erhält, und daß somit eine Übertragung in den industriellen Maßstab zu riesigen Apparaturen führen würde. Nachteilig an dem Verfahren des tschechischen Patents ist, daß man zur Erzielung guter Ausbeuten bei Temperaturen zwischen 10 und 15°C arbeiten muß, wodurch wiederum teure Kühlmittel notwendig werden.

Bei allen bekannten Verfahren bildet sich immer ein Gemisch von α- und β-Jonon. Nach den DE-PS 10 80 105, 16 68 496 und 16 68 505 erhält man bei Reaktionstemperaturen von -20 bis 0°C bevorzugt 35 β-Jonon, währen bei Temperaturen von -10 bis 25°C der α-Jonon-Gehalt ansteigt.

Weiterhin ist aus EP 133 668 ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Jononen bekannt, bei dem man das Pseudojonon in 40 einem unter den Reaktionsbedingungen bei 25 bis 65°C siedenden Kohlenwasserstoff unter intensiver Durchmischung und Siedekühlung durch teilweises oder vollständiges Verdampfen des Lösungsmittels so mit konzentrierter Schwefelsäure zusammenbringt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 25 und 65°C liegt und die 45 Verweilzeit bis zum Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser 0,05 bis 20 Sekunden beträgt. Nachteilig an diesem in kleinen An-

lagen sehr gut funktionierenden Verfahren ist, daß die Übertragung in großtechnischen Maßstab Schwierigkeiten bereitet.

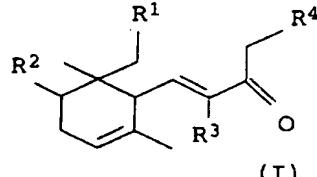
Schließlich ist aus EP 628 544 A1 ein Verfahren zur Herstellung von β -Ionon durch die mit Schwefelsäure katalysierte Cyclisierung von Pseudojonon in einem aus konzentrierter Schwefelsäure und einem mit Wasser im wesentlichen nicht mischbaren zweiten Lösungsmittel bestehenden zweiphasigen Lösungsmittelsystem bekannt, bei dem als zweites Lösungsmittel unter Druck stehendes flüssiges Kohlendioxid verwendet wird. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß man unter sehr hohen Drucken und bei recht niedrigen Temperaturen arbeiten muß und daß der apparative Aufwand zur Durchführung des Verfahrens doch recht erheblich ist.

15 β -Jonon ist ein essentielles Vorprodukt für die technische Herstellung von Vitamin A. Ein hoher Gehalt an α -Jonon führt dabei zu einer Verminderung der Ausbeute. Reines α -Jonon und alkylsubstituierte Jonone dagegen sind begehrte Riechstoffe, in welchen ein höherer Gehalt an β -Jonon störend wirken würde.

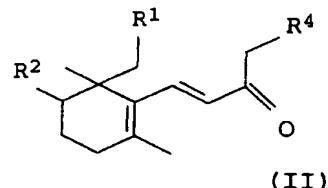
20 Es war daher die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sowohl möglichst reines α -Jonon als auch möglichst reines β -Jonon oder aber alkylsubstituierte Jonone auch in industriellem Maßstab auf möglichst vorteilhafte Weise in hohen Ausbeuten und Raum-Zeit-Ausbeuten hergestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein sehr vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Jononen der allgemeinen Formeln I und II

30

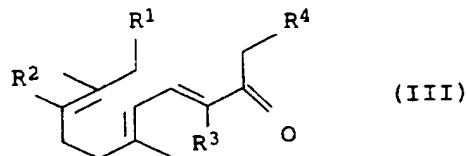


35

 α -Isomeres β -Isomeres

in denen R¹ bis R⁴ für H, -CH₃ oder -C₂H₅ stehen, durch Cyclisieren von Pseudojononen der allgemeinen Formel III

4



10 mittels konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen von
20 bis 90°C, vorzugsweise 35 bis 65°C, insbesondere 40 bis 60°C,
in Gegenwart von organischen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln un-
ter Kühlung und durch anschließendes Abbrechen der Reaktion durch
Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit Wasser oder verdünnter
15 Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man sowohl die
Cyclisierung von Pseudojononen der Formel III als auch die
anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches in einer praktisch
adiabatischen Reaktion in einer oder mehreren hintereinander ge-
schalteten Reaktionsmischpumpe(n) durchführt, die im wesentlichen
20 aus einer aus einer Umfangswand und zwei Stirnwänden gebildeten
rotationssymmetrischen Mischkammer und einem darin drehange-
triebenen Mischorotor aus schwefelsäureeinertem Material besteht,
wobei die Mischkammer mindestens eine Einlaßöffnung für jede Kom-
ponente und eine Auslaßöffnung für das Reaktionsgemisch und in
25 den Stirnwänden strömungstechnisch miteinander verbundene ring-
förmige Kanäle aufweist, und daß man die Reaktionswärme beider
Reaktionen jeweils mit Hilfe eines nachgeschalteten Wärmeaustau-
schers teilweise bzw. ganz abführt.

30 Eine als sogenannte Reaktionsmischpumpe für das erfindungsgemäße
Verfahren geeignete Pump-Misch-Vorrichtung wird beispielsweise in
der DE-A-42 20 239 beschrieben, welche durch Zitieren in diese
Anmeldungen aufgenommen wird. Verschiedene Ausführungen solcher
Reaktionsmischpumpen sind z.B von der Firma K-ENGINEERING,
35 Sessinghausen 26, in 58 566 Kierspe, kommerziell erhältlich.
Diese Vorrichtungen vereinigen in sich die Eigenschaften einer
Pumpe, eines Mischers zur besonders effektiven Durchmischung so-
wie des Reaktors und dies sowohl für die Cyclierung der Pseudo-
40 Jonone der Formel III als auch für die anschließende Hydrolyse
des Reaktionsgemisches. Hierdurch bedarf das erfindungsgemäße
Verfahren eines sehr geringen apparativen Aufwandes.

Die Mischkammer dieser Reaktionspumpe besteht aus einem Lagerträ-
ger und einem zylindrischen Einsatzelement mit einer den Mischoro-
45 tor über greifenden Umfangswand. In der Umfangswand von Reakti-
onspumpe(n) 1 befinden sich je eine Einlaßöffnung für die Pseudo-
jononolösung und die konzentrierte Schwefelsäure, sowie eine

Auslaßöffnung für das Reaktionsgemisch und in der von Reaktionspumpe(n) 2 je eine Einlaßöffnung für das Reaktionsgemisch und Wasser, bzw. verdünnte Schwefelsäure sowie eine Auslaßöffnung für das Reaktionsgemisch, welches nach Abkühlung an dem nachgeschalteten Wärmeaustauschers in an sich bekannter Weise in die beiden Phasen getrennt und die organische Phase destillativ aufgearbeitet werden kann.

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, die Eintrittsöffnungen der Reaktionspumpen in Richtung auf die Reaktionsmischkammer(n) düsenartig verjüngt zu gestalten, weil dadurch eine Art Saugeffekt entsteht.

Selbstverständlich müssen die Teile der Reaktionspumpe die mit dem Reaktionsgemisch in Berührung gelangen aus schwefelsäurestabilem Material gefertigt oder damit verkleidet sein. Als schwefelsäurestabiles Material seien Metalle bzw. Metalllegierungen, wie Hastelloy, Titan oder Nickel; Kunststoffe, wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polytetrafluorethylen (PFE), oder Oxidkeramik genannt.

Die technische Auslegung der Reaktionspumpen erfolgt in der Regel entsprechend den gewünschten Druckverhältnissen in der Mischkammer.

Im allgemeinen werden sowohl die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III als auch die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches bei Drucken von 1 bis 10 bar, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 bar durchgeführt.

Die Verweilzeiten der Reaktionsgemische in den Reaktionspumpen werden von den eingestellten Zulaufmengen und der technischen Auslegung der Reaktionspumpen bzw. von der Drehgeschwindigkeit des Mischorators bestimmt.

Zur Herstellung von α - bzw. β -Jonon durch Cyclisierung von Pseudojonon wird sowohl die Cyclisierung als auch die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit Verweilzeiten von 0,1 bis 10 Sekunden, vorzugsweise 0,5 bis 2 Sekunden durchgeführt.

Die Cyclisierung von Homologen des Pseudojonons, das heißt Jonen der Formel III, in der mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ für -CH₃ oder -C₂H₅ stehen, erfordert allerdings längere Verweilzeiten. Insbesondere bei der Herstellung von Homologen von α - bzw. β -Ionon kann es daher von Vorteil sein, für jeden Reaktions-

schrift jeweils anstelle einer Reaktionspumpe zwei oder mehrere hintereinandergeschaltete Reaktionspumpen zu verwenden.

Die Verweilzeiten betragen beispielsweise für die Herstellung von 5 Methyl-Jononen je nach der Reaktionstemperatur etwa 0,2 bis 20 Sekunden, insbesondere 1 bis 4 Sekunden.

Die als Ausgangsverbindungen verwendeten Pseudojonone sind bekannte Verbindungen, die auf bekannte Weise erhältlich sind.

10 Die Konzentration der bei der Cyclisierung verwendeten Schwefelsäure kann zwischen 60 und 100 Gew.-% liegen. Vorzugsweise verwendet man 80 bis 98 Gew.-%ige, insbesondere 90 bis 96 Gew.-%ige Schwefelsäure. Pro Mol Pseudojonon verwendet man im allgemeinen 15 2 bis 10 Mol, vorzugsweise 2 bis 7 Mol, insbesondere 4-6 Mol Schwefelsäure. Bei Verwendung von 2 bis 3 Mol Schwefelsäure pro Mol Pseudojonon erhält man überwiegend α -Jonon, während man beim Einsatz von mehr als 5 Mol Schwefelsäure pro Mol Pseudojonon β -Jonon mit einem Gehalt von weniger als 2 % α -Jonon erhält.

20 Als Lösungsmittel kommen im wesentlichen aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe sowie aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe in Betracht. Genannt seien insbesondere Pentan, Hexan, Heptan, Isopentan sowie Cyclohexan 25 oder Gemische hiervon. Von besonderem Vorteil ist es natürlich, solche Lösungsmittel zu verwenden, die unter Normalbedingungen bei Temperaturen zwischen 25 und 100°C sieden. Vorzugsweise verwendet man Hexan ($K_p=68,7^\circ\text{C}$).

30 Die Lösungsmittelmenge ist in weiten Grenzen varierbar. Die besten Ergebnisse erzielt man jedoch, wenn man mit Lösungen arbeitet, die das Pseudojonon in einer Konzentration von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% enthalten.

35 Unmittelbar nach Beendigung der Cyclisierung wird das Reaktionsgemisch, das im allgemeinen eine Temperatur von 35 bis 65°C aufweist, in einem Wärmeaustauscher - je nach der Reaktionstemperatur - auf etwa 20 bis 60°C abgekühlt und dann zum endgültigen Abbruch der Reaktion in einer zweiten Reaktionspumpe, oder einer Reihe von Reaktionspumpen, mit Wasser verdünnt. Man verwendet in der Regel 1,5 bis 2,5 l Wasser pro kg Schwefelsäure.

40 Unmittelbar nach Verlassen der Hydrolyse-Reaktionspumpe(n) wird das Reaktionsgemisch, das im allgemeinen Temperaturen von etwa 35 bis 65°C aufweist, in einem weiteren Wärmeaustauscher auf Temperaturen von etwa 20 bis 60°C, vorzugsweise 30 - 50°C, ab-

gekühlt, dann in einem Phasentrenngefäß die wäßrige Schwefelsäure-Phase von der erhaltenen Jononlösung abgetrennt und letztere in an sich bekannter Weise destillativ aufgearbeitet.

5 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können α - und β -Jonon sowie Homologe davon auf technisch sehr einfache und vorteilhafte Weise in hoher Ausbeute und hoher Raumzeitausbeute hergestellt werden. Sowohl hinsichtlich der Anlagenkosten, des Platzbedarfs, des Energieverbrauchs, der Ausbeute und des Personalbedarfs ist
10 das erfindungsgemäße Verfahren hervorragend geeignet.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern.

15 Beispiele 1-9

In einer Anlage, wie sie in dem beigefügten Verfahrensschema (vgl. Figur) schematisch dargestellt ist, wurde in einem Wärmetauscher W1 eine Mischung aus jeweils den aus der folgenden Tabelle (Tab1) ersichtlichen Mengen Pseudojonon (Psi) und Hexan (He) auf die in Tab.1 angegebene Temperatur T1 vorgekühlt und die gekühlte Mischung durch eine Vorrichtung zum Pumpen und Herstellen von Gemischen (im folgenden Reaktionspumpe P1 genannt) bei Drucken zwischen 1 und 10 bar und Verweilzeiten zwischen 0,1 und
25 10 Sekunden bei den aus Tab.1 ersichtlichen Temperaturen T 2 mit konzentrierter Schwefelsäure (Ss) der aus Tab.1 ersichtlichen Konzentration eingepumpt und intensiv vermischt und dadurch das Pseudojonon zu einem Gemisch der aus Tab.1 ersichtlichen Jonone umgesetzt. Sofort nach Verlassen der Reaktionspumpe 1 wurde ein
30 Teil der freigesetzten Wärme durch Abkühlen an dem Wärmetauscher W2 auf etwa 40°C (vgl. T3 in Tab.1) abgeführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in eine zweite Vorrichtung zum Pumpen und Herstellen von Gemischen (im folgenden Reaktionspumpe P2 genannt) gesaugt, wo es bei Drucken von 1 bis 10 bar und Verweilzeiten
35 zwischen 0,1 und 10 Sekunden unter sehr gutem Vermischen mit vollentsalztem Wasser (veW) versetzt wurde. In einem nachgeschalteten Wärmetauscher W3 wurde die aufgetretene Reaktionswärme der Hydrolyse durch Abkühlen auf etwa 40°C weitgehend abgeführt. In einem nachgeschalteten Phasentrenngefäß wurde die verdünnte
40 Schwefelsäure von den erhaltenen Jononen abgetrennt.

In Tab.1 sind die im Rohaustrag enthaltenen Mengen an α - und β -Jonon (angegeben in Flächenprozenten, ermittelt durch Gaschromatographie) angegeben.

Beispiele										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
5	Pseudojonon-Zulaufmenge [kg/h]	135	270	260	150	200	135	300	135	135
10	Hexan-Zulaufmenge [kg/h]	800	800	800	800	800	800	800	800	800
15	Schwefelsäure-Zulaufmenge [kg/h]	370	740	710	410	550	340	820	380	400
20	Schwefelsäure-Gehalt [Gew.-%]	93	93	95	95	95	98	95	91	84
25	Hydrolysewasser-Zulaufmenge [kg/h]	765	1500	1130	700	1000	765	1050	820	820
30	Betajonon-Gehalt im Rohaustrag [GC-F1.-%]	90,7	93,0	93,4	93,5	91,8	92,2	93,5	87,3	57,3
35	Alphajonon-Gehalt im Rohaustrag [GC-F1.-%]	3,0	1,9	1,2	1,4	1,5	0,6	1,2	5,2	36,1
40	Betajonon-Ausbeute [%]	81,0	82,0	85,5	84,7	81,9	77,5	82,6	79,5	n.b.
45	Temperatur T1 [°C]	10	-2	-3	12	5	5	-7	10	10
50	Temperatur T2 [°C]	47	54	59	50	59	52	59	49	42
55	Temperatur T3 [°C]	40	40	41	40	41	39	44	46	40
60	Temperatur T4 [°C]	52	52	61	57	58	58	64	47	42
65	Temperatur T5 [°C]	40	40	40	40	40	40	40	40	40

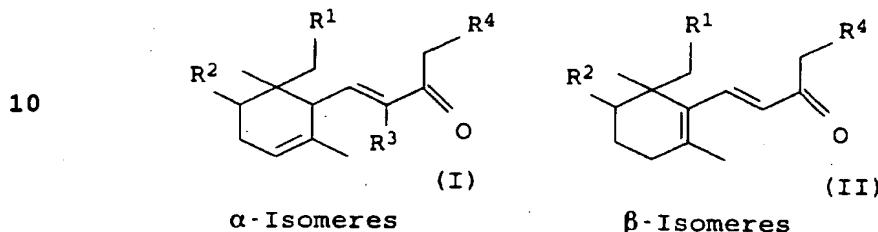
35

40

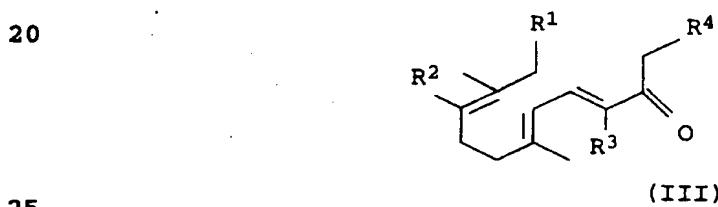
45

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Jononen der
 5 allgemeinen Formeln I und II



15 in denen R¹ bis R⁴ für H, -CH₃ oder -C₂H₅ stehen, durch Cyclisieren von Pseudojononen der allgemeinen Formel III



mittels konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen von
 20 bis 90°C in Gegenwart von organischen Lösungs- oder Ver-
 30 dünnungsmitteln unter Kühlung und durch anschließendes Abbre-
 chen der Reaktion durch Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit
 Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man sowohl die
 35 Cyclisierung von Pseudojononen der Formel III als auch die
 anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches in einer prak-
 tisch adiabatischen Reaktion in einer oder mehreren hinter-
 einander geschalteten Reaktionsmischpumpe(n) durchführt, die
 im wesentlichen aus einer aus einer Umfangswand und zwei
 40 Stirnwänden gebildeten rotationssymmetrischen Mischkammer und
 einem darin drehangetriebenen Mischorotor aus schwefelsäurei-
 nertem Material besteht,

10

wobei die Mischkammer mindestens eine Einlaßöffnung für jede Komponente und eine Auslaßöffnung für das Reaktionsgemisch und in den Stirnwänden strömungstechnisch miteinander verbundene ringförmige Kanäle aufweist, und daß man die Reaktionswärme beider Reaktionen jeweils mit Hilfe eines nachgeschalteten Wärmeaustauschers teilweise bzw. ganz abführt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man sowohl die Cyclisierung der Pseudojonone als auch die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches in einer Vorrichtung gemäß DE 42 20 239 durchführt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyclisierung der Pseudojonone und die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches bei Drucken von 1 bis 10 bar, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 bar durchgeführt wird.

15. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung von α -bzw. β -Ionon die Cyclisierung von Pseudojonon und die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit Verweilzeiten von 0,1 bis 10 Sekunden, vorzugsweise 0,5 bis 2 Sekunden durchführt.

20. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III und die Hydrolyse des Reaktionsgemisches in Gegenwart von einem geeigneten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff oder einem aliphatischen Chlorkohlenwasserstoff oder aber einem Gemisch der genannten Kohlenwasserstoffe oder Chlorkohlenwasserstoffe als Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchführt.

25. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III und die Hydrolyse des Reaktionsgemisches in Gegenwart von Pentan, Hexan, Heptan oder Gemischen hiervon als Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchführt.

30. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III und die Hydrolyse des Reaktionsgemisches in Gegenwart von Pentan, Hexan, Heptan oder Gemischen hiervon als Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchführt.

35. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III und die Hydrolyse des Reaktionsgemisches in Gegenwart von Pentan, Hexan, Heptan oder Gemischen hiervon als Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchführt.

40. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man sowohl die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III als auch die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches bei Temperaturen von 35 bis 65°C durchführt.

11

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III mit Schwefelsäure einer Konzentration von 60 bis 100 Gew.-% durchführt.
- 5 9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III mit Lösungen der Pseudojonone in den Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchführt, in denen die Konzentration der Pseudojonone 10 5 bis 95 Gew.-% beträgt.

15

20

25

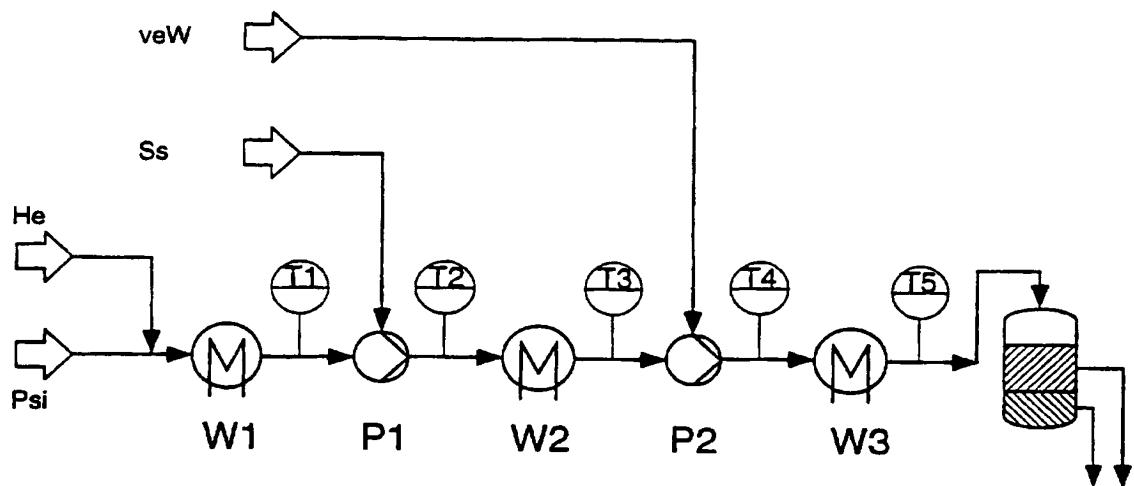
30

35

40

45

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C403/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 15 68 108 A (BASF AG) 5 February 1970 cited in the application see the whole document ---	1-9
Y	DE 42 20 239 A (BASF AG) 23 December 1993 cited in the application see the whole document ---	1-9
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 081, no. 7, 19 August 1974 Columbus, Ohio, US; abstract no. 037679, KUWATA T ET AL: "Continuous manufacture of methyl ionone in high yields" XP002034701 see abstract & JP 49 000 172 - (HASEGAWA, T., CO., LTD.) 5 January 1974 --- -/-	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

8 July 1997

Date of mailing of the international search report

15.07.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/02249

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 083, no. 1, 7 July 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 010527, LEBEDEV I M ET AL: ".beta.-Ionone" XP002034702 see abstract & SU 458 540 - (USSR) 30 January 1975 -----</p>	1-9

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02249

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1568108 A	05-02-70	NONE	
DE 4220239 A	23-12-93	NONE	

INTERNATIONAHLER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02249

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C403/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 15 68 108 A (BASF AG) 5.Februar 1970 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-9
Y	DE 42 20 239 A (BASF AG) 23.Dezember 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-9
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 081, no. 7, 19.August 1974 Columbus, Ohio, US; abstract no. 037679, KUWATA T ET AL: "Continuous manufacture of methyl ionone in high yields" XP002034701 siehe Zusammenfassung & JP 49 000 172 - (HASEGAWA, T., CO., LTD.) 5.Januar 1974 ---	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8.Juli 1997	15.07.97
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bonnevalle, E

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Seite 1 von 2

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02249

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 083, no. 1, 7.Juli 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 010527, LEBEDEV I M ET AL: ".beta.-Ionone" XP002034702 siehe Zusammenfassung & SU 458 540 - (USSR) 30.Januar 1975 -----	1-9

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02249

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1568108 A	05-02-70	KEINE	-----
DE 4220239 A	23-12-93	KEINE	-----